

Universidad del Bío-Bío
Facultad de Educación y Humanidades
Escuela de Pedagogía en Ciencias Naturales
Carrera de Pedagogía en Ciencias Naturales mención Química



UNIVERSIDAD DEL BÍO-BÍO

**Caracterización óptica de películas delgadas
foto-depositadas de Ga_2O_3 co-dopados con
 Tb^{3+} y Mn^{2+}**

Alumna: Natali Rivas Jara
Profesor guía: Gerardo Cabello G
Noviembre 2010

Universidad del Bío-Bío
Facultad de Educación y Humanidades
Escuela de Pedagogía en Ciencias Naturales
Carrera de Pedagogía en Ciencias Naturales mención Química

Caracterización óptica de películas delgadas foto-depositadas de Ga₂O₃ co-dopados con Tb³⁺ y Mn²⁺

Tesis para ser presentada a la Escuela de Pedagogía en Ciencias Naturales en cumplimiento a los requisitos para optar al grado Licenciado en Educación y al título profesional de Profesor de Enseñanza Media en Ciencias Naturales mención Química.

Natali Rivas Jara
Alumna

Dr. Luis Lillo A.
Profesor Corrector

Dr. Gerardo Cabello G.
Profesor Guía

Agradecimientos

La presente Tesis es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dando ánimo, acompañando en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad.

En primer lugar le agradezco a Dios, quien me acompaña en cada paso de mi vida.

A mi profesor guía Dr. Gerardo Cabello Guzmán, por su apoyo e incondicional ayuda, por toda su sabiduría entregada, su paciencia y su buena disposición para enseñar. Por la linda persona que es y por toda la comprensión que siempre tuvo.

A mi familia, en especial a mi madre, hermana y sobrina, por la fuerza y el ánimo que me dan cada día. Por su apoyo y preocupación constante para lograr mis sueños y metas, por todo el cariño que me han entregado.

A una persona muy especial, la cual me apoyo durante todo este tiempo.

A cada uno de mis amigos y compañeros que me ayudaron en esta etapa de mi vida.

Al profesor corrector Dr. Luis Lillo Arroyo, por su buena disposición en la corrección y sugerencia de este trabajo.

Por último esta tesis esta dedicada a mi Madre, a quien le agradezco de todo corazón por su amor, cariño, comprensión y por todo el esfuerzo realizado para que yo lograra mis metas.

Gracias a todos.

Índice

Resumen	05
I. Introducción	06
Óxido de galio	07
Óxido de galio dopado con Tb ³⁺	08
Óxido de galio co-dopado	08
Hipótesis	10
Objetivos	11
II Metodología	12
Monitoreo de la foto-reactividad de los complejos	12
Preparación y fotodeposición de complejos	12
Caracterización de las películas fotodepositadas:	13
a) Determinación de las transparencias de películas	13
b) Determinación de la composición de las películas	13
c) Determinación de las propiedades foto-luminiscentes	14
III. Análisis de Resultados	14
Foto-reactividad del complejo en solución	14
Caracterización de los fotodepósitos:	17
a) Análisis XPS	17
b) Transparencia de las películas	19
c) Evaluación de las propiedades fotoluminiscentes	23
IV. Conclusión	27
V. Referencias	28

Resumen

A través de un método de deposición fotoquímica, se depositaron capas de complejos metálicos β -dicetonatos de $\text{Ga}(\text{acac})_3$ dopada con $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y codopada con $\text{Mn}(\text{acac})_2$ al 10% en mol sobre sustratos de Si (100). Las soluciones de los complejos fueron depositadas sobre el sustrato y fueron irradiadas bajo luz UV a 254nm durante 24 horas por un periodo de seis días, para generar la formación de películas de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb-Mn}$. El método de fotodeposición utilizado en este trabajo fue Photochemical Metal Organic Deposition (PMOD), el cual implica la formación de películas delgadas amorfas estables, para esto debe depositar un complejo metálico u organometalico sobre la superficie de un sustrato, mediante la técnica de sping-coating, para luego irradiar la muestra con luz UV y así obtener la perdida de los ligandos y generar la deposición del metal o del óxido metálico.

Los depósitos obtenidos mediante esta técnica, fueron caracterizados en su composición por Espectroscopia de foto-electrónica de rayos X (XPS).

Las propiedades ópticas y fotoluminiscentes (PL) de las películas formadas se determinaron por espectroscopía UV-visible y por espectroscopía de fluorescencia.

I. Introducción

Durante los últimos años ha llamado la atención el desarrollo de diversos métodos de deposición de materiales nanoestructurados, una de las razones del uso de estos métodos es su fácil manipulación y bajo gasto de energía en los procesos a los cuales se les asocia.

Existen varias técnicas de deposición de materiales, una de estas es la técnica de sol-gel, la cual ha sido utilizada en la preparación de materiales policristalinos y amorfos a baja temperatura. [1]

Recientemente se han desarrollado diversas metodologías de deposición fotoquímica, las cuales utilizan como fuente de energía en la preparación de películas delgadas de óxidos metálicos la radiación UV. Es así como se ha logrado desarrollar el método fotoquímico llamado **Liquid Phase Photodeposition (LPPD)**, este método consiste en el uso de complejos metálicos β -dicetonatos como precursor, el cual se disuelve en disolventes orgánicos y posteriormente es irradiado a longitudes de onda que están entre los 254 y 300 nm. Gracias a esta técnica se han obtenido películas delgadas de diversos materiales (Al_2O_3 , NiCl_2) [2-3], y depósitos de haluros metálicos (SrCl_2 SrF_2). [3-5]

Otra técnica de fotodeposición es **The Photochemical Deposition (PCD)**, consiste en la deposición en solución acuosa de materiales, aquí el sustrato es sumergido en una solución acuosa la cual contiene sales del metal a depositar. La solución es irradiada con luz UV, la que activa la reacción y la película es depositada solamente en la región irradiada en el sustrato [5]. Es así como se han obtenido películas delgadas de ZnSe [6], Cu_xS [7] y SnO_2 [8] por esta metodología. La ventaja en el uso de este método radica en que es un método simple, barato y permite controlar la deposición de las películas, ya que se puede realizar ajustes a la iluminación en la solución, además se puede utilizar una variedad amplia de sustratos siendo estos conductores como no conductores. [5]

El método de Fotodeposición en fase sólida (películas delgadas) ha sido desarrollado por R. H. Hill y colaboradores [9], y es conocido con el nombre de **Photochemical Metal Organic Deposition (PMOD)**, el desarrollo de este método requiere de la formación de películas delgadas amorfas estables, para esto se debe depositar un complejo metálico u organometálico sobre una superficie de un determinado sustrato, esto se realiza mediante la técnica de sping-coating, luego la muestra se irradia con luz UV, lo cual provoca la pérdida de los ligandos desde el sustrato y genera la deposición del metal o del óxido metálico, dependiendo de las condiciones ambientales de reacción. Gracias a este tipo de método se ha podido depositar una amplia variedad de metales y óxidos metálicos. [10]

Óxido de Galio (Ga_2O_3)

Películas delgadas de óxidos en la actualidad, están jugando un papel cada vez más importante en la aplicación en la microelectrónica, y en los dispositivos opto-electrónicos, debido a sus propiedades electrónicas y ópticas. Muchos materiales de óxidos metálicos tienen diversa conductividad la cual puede variar de un aislante a un conductor, esto se debe principalmente a las condiciones de preparación y a la naturaleza propia del óxido. [11]

El óxido de galio (Ga_2O_3) es un semiconductor tipo n, el cual puede adoptar cinco estructuras cristalinas diferentes, como lo son; α - β - γ - δ y ϵ fases, siendo la fase más estable el β - Ga_2O_3 ($E_g = 4.8$ eV), el cual cristaliza a una temperatura más alta que las otras fases. Cabe destacar que entre las fases del óxido de galio, la más estudiada es la β - Ga_2O_3 [10]. Además se ha reportado recientemente que los cristales de β - Ga_2O_3 han llamado la atención para la generación de dispositivos opto-electrónicos, ya que los cristales son transparente en un amplio rango del espectro electromagnético, por otro lado son potencialmente electroconductores, presentado una excelente estabilidad química y física. [10]

Dado estas características el óxido galio ha sido utilizado como material en la fabricación de sensores de gases y sensores de temperatura, catalizadores y materiales ópticos [10,12-13].

Óxido de Galio dopado con Tb³⁺

Dado que el óxido de galio presenta propiedades ópticas y electrónicas, en los últimos años ha llamado su atención como material opto-electrónico.

Se sabe que los lantánidos son elementos generalmente activos, al utilizar un lantánido para el dopaje en un óxido, se espera que las propiedades eléctricas y estructurales de las películas del óxido sean de mejor calidad [14]. En estudios recientes [14] se ha demostrado que al dopar un óxido con Tb³⁺, se obtienen películas cristalinas de mejor calidad, mejorando la estructura y las propiedades de las películas de los óxidos [14]. Las bandas de excitación del Tb³⁺ se encuentran en la región comprendida entre los 220-280 nm las que son atribuidas a las transiciones 4f-5d. La distribución de energía del espectro del terbio y sus emisiones en el espectro visible, dependen de la concentración del compuesto. También cabe destacar que la emisión dentro del espectro visible del terbio es de color verde y es atribuido a las transiciones $^5D_4 - ^7F_j (j=1-6)$. [15-17].

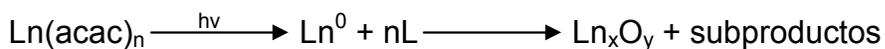
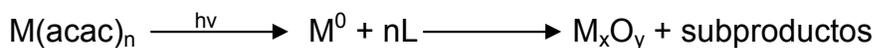
Óxido de Galio dopado con Tb³⁺ y co-dopado con Mn²⁺

El co-dopaje del complejo se realizó con Mn²⁺, según estudios realizados con el dopaje de Mn²⁺, se ha establecido que las películas formadas muestran espectros de emisión en el espectro visible, se ha demostrado que el manganeso emite a 525 nm. Además se ha encontrado que la intensidad de emisión aumenta con el tratamiento térmico al que es sometida la muestra en su fabricación, de este modo la calidad cristalina de las películas mejora [18]. Según autores [19], el manganeso emite a los 590-610 nm correspondiente al color rojo-naranja del espectro visible, cuando es excitado a una longitud de onda de 350nm. [19]

El propósito de este trabajo es la preparación de películas delgadas de Ga_2O_3 dopadas con Tb^{3+} y co-dopadas con Mn^{2+} , utilizando el método de PMOD, con el fin de estudiar sus propiedades ópticas y luminiscentes. Este método consiste en la deposición de complejos sobre la superficie de un determinado sustrato para la formación de películas delgadas, mediante la técnica de sping-coating, para luego irradiar la muestra con luz UV y provocar así la pérdida de los ligandos desde el sustrato y obtener la deposición del metal o del óxido metálico co-dopado.

Hipótesis de trabajo

1. Los complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Mn(II) son foto-químicamente reactivos, de tal modo que cuando son irradiados con luz UV en una atmósfera de oxígeno, estos liberan los ligandos depositando el metal como película delgada dando origen a la formación del óxido metálico, esto es la descomposición del material orgánico y la deposición del producto inorgánico en el sustrato, de acuerdo a la siguiente ecuación general:



Donde: M = Ga, Mn;

Ln = Tb; L = CH₃COCHCOCH₃

2. Las películas Fotodepositadas de Ga₂O₃-Tb³⁺ y Ga₂O₃-Tb³⁺-Mn²⁺ por esta metodología fotoquímica presentan propiedades luminiscentes las que producen emisiones en el espectro visible cuando son excitadas a longitudes de onda en la región UV.

Objetivos generales

1. Realizar la preparación de películas delgadas de Ga_2O_3 dopadas con Tb^{3+} y co-dopadas con Mn^{2+} .
2. Analizar las propiedades foto-luminiscentes de las películas delgadas formadas mediante la deposición de los complejos metálicos.

Objetivos específicos

1. Determinar la fotoreactividad de los complejos $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ en soluciones de CH_2Cl_2 como precursores adecuados para la foto-deposición en fase sólida.
2. Realizar la foto-deposición de los complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Mn(II) para la confección de películas delgadas dopadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ y películas co-dopadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$.
3. Caracterizar la composición química de las películas obtenidas por XPS.
4. Evaluar las propiedades ópticas de las películas generadas tales como transparencia y la determinación del band gap óptico mediante espectroscopia UV-visible.
5. Estudiar las propiedades luminiscentes de las películas dopadas y co-dopadas, verificando un aumento ó disminución de las emisiones ó bien un cambio espectral de los foto-depósitos.

II. Metodología

1. Monitoreo de la foto-reactividad en solución de los complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Mn(II).

La foto-reactividad de los complejos precursores fueron monitoreadas por espectroscopia UV-visible Perkin Elmer Modelo lambda 25 UV- Vis, utilizando los complejos comerciales (Sigma-Aldrich) de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ los que fueron disueltos en diclorometano (CH_2Cl_2). Se prepararon tres soluciones, $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ($2,724 \cdot 10^{-5}$ M), $\text{Tb}(\text{acac})_3$ ($4,384 \cdot 10^{-5}$ M) y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ ($1,135 \cdot 10^{-4}$ M), la irradiación se realizaron en cubetas de cuarzo con un camino óptico de 1 cm, la irradiación se realizó con lámparas UV de Hg de baja presión de 6W a 254 nm.

2. Preparación y dispensión de complejos de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ para la fotodeposición de las películas delgadas de Ga_2O_3 -Tb y Ga_2O_3 -Tb-Mn.

Para la preparación de los complejos se utilizó $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Mn}(\text{acac})_2$ comerciales, estos complejos fueron disueltos en diclorometano (CH_2Cl_2).

Para la formación de las películas dopadas, se preparó soluciones de los complejos precursores de Tb(III) y Mn(II) al 10% en mol con respecto a la cantidad del complejo β -dicetonato de Ga(III), los cuales se disolvieron en diclorometano y posteriormente fueron dispensadas sobre sustratos de Si(100) ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) y sustratos de cuarzo ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) mediante un dispensador rotatorio a 1500 rpm, técnica conocida como spin-coating. Finalmente los complejos depositados sobre los sustratos fueron irradiados con un set de lámparas UV de 6W a una longitud de onda de 254 nm durante 24 horas, para su fotodeposición en la generación de las películas dopadas y co-dopadas.

La mitad de los foto-depósitos irradiados fueron introducidos a una mufla a 800°C durante 2 horas, la mufla utilizada es la Lindberg / blue, tuber Furnance, modelo TF55030C.

3. Caracterización de las películas fotodepositadas

a) Determinación de las transparencias de películas

Para la determinación de la transparencia de las películas, se realizó un monitoreo a través de la espectroscopia UV-visible Perkin Elmer Modelo lambda 25 UV- Vis. Para esto se prepararon tres soluciones; 1) Ga_2O_3 , 2) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ y 3) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$, las cuales se depositaron sobre placas de cuarzo de 2*2 cm aprox., las que fueron irradiadas con lámparas UV de 6W durante un periodo de 10 días.

b) Determinación de la composición de las películas foto-depositadas por XPS (Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X)

La caracterización de las películas obtenidas se realizó mediante XPS (Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X), modelo XPS-Auger Perkin Elmer electrón spectrometer modelo PHI 1257, con el cual se obtuvo la composición química de las películas, analizando la superficie de las películas delgadas, emitiendo un espectro que mediante las diferencias de energías de enlace de los elementos presentes en la muestra, entrega la composición elemental de las películas fotodepositadas.

c) Determinación de las propiedades foto-luminiscentes

La determinación de las propiedades foto-luminiscentes de los foto-depósitos de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ fue monitoreada por un fluorímetro marca Ocean Optics Inc. Modelo QE65000 Scientific-grade Spectrometer. La fuente de excitación se fijó a los 254 nm. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

III. Análisis de Resultados

1) Foto-reactividad del complejo en solución

Para comprobar la foto-reactividad del complejo precursor se llevó a cabo una fotólisis en solución de cada uno de ellos. En la Fig. 1. se exhibe este comportamiento en donde a medida que transcurre el tiempo de irradiación del complejo $\text{Ga}(\text{acac})_3$, el cual disminuye su banda de absorción determinado por espectroscopía UV-visible. El complejo de $\text{Ga}(\text{acac})_3$ fue irradiado con luz UV a una longitud de onda de 254 nm, como es posible observar las bandas de absorción pueden ser asignadas a varias transiciones electrónicas, en este caso la banda a 287 nm es asignada a transiciones transferencia de carga ligando metal (LMCT) [20-21] la cual se desplaza a menor longitud de onda producto de la irradiación, por otro lado es posible observar una leve absorción a 307 nm (un hombro) asociado transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$, la cual desaparece rápidamente producto de la irradiación. Estos resultados demuestran la foto-reactividad del complejo de Ga(III) en solución, lo que traduce en la descomposición del mismo a medida que transcurre el tiempo siendo expuesto a radiación UV.

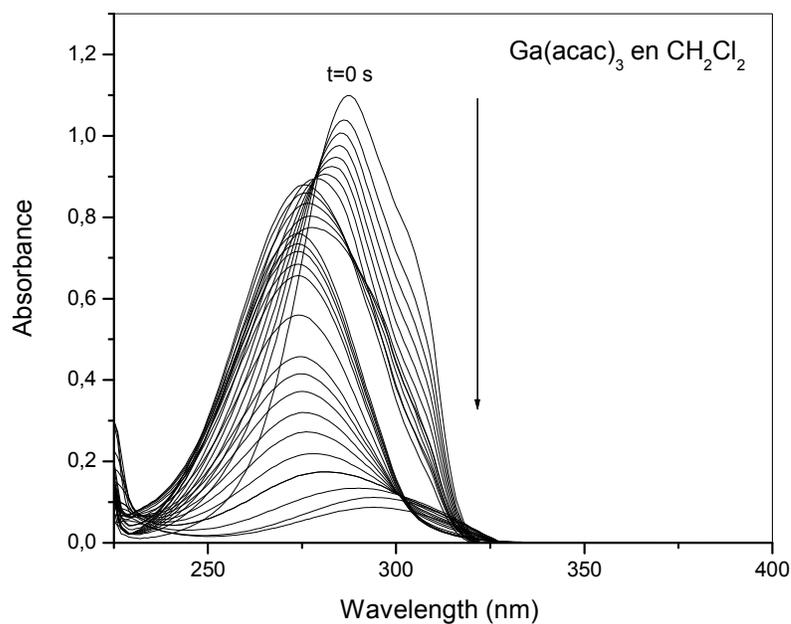


Figura 1. Espectro de absorción UV-visible del complejo Ga(acac)₃ $2,724 \cdot 10^{-5}$ M en CH₂Cl₂ durante 223 minutos de irradiación ($\xi = 40381,8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ a $\lambda = 287 \text{ nm}$)

La Fig.2 muestra la foto-reactividad del complejo de Tb(acac)₃ que al igual que el complejo anterior, se observa la disminución de la banda de absorción en este caso a 274 nm asociado a transiciones transferencia de carga ligando metal (LMCT). Del mismo modo esta disminución de las bandas del complejo de Tb(III) producto de la irradiación UV a la que fue sometido, demuestra su foto-reactividad en solución.

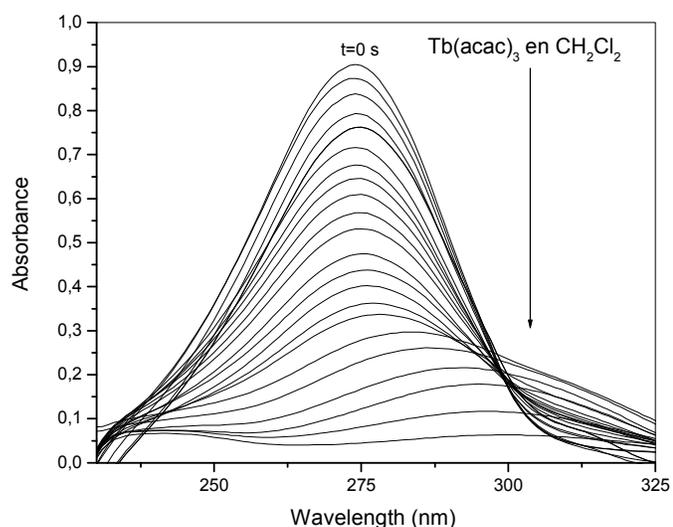


Figura 2. Espectro de absorción UV-visible del complejo $\text{Tb}(\text{acac})_3$ $4,384 \cdot 10^{-5}$ M en CH_2Cl_2 durante 195 minutos de irradiación. ($\xi = 20529,2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ a $\lambda = 274 \text{ nm}$)

La Fig.3, muestra la foto-reactividad del $\text{Mn}(\text{acac})_2$, que exhibe un comportamiento similar a los complejos anteriores, la desaparición de las bandas de absorción a 274 nm asociados a las transiciones transferencia de carga ligando metal (LMCT).

Se puede concluir que la descomposición de estos complejos se debe a su interacción con los fotones UV, ya que la energía que es absorbida por los complejos produce la disociación de la molécula afectando los enlaces de ella, lo que trae como consecuencia la descomposición del mismo el cual se ve reflejado en la desaparición de la banda de absorción. [22-23]

Finalmente dado la foto-reactividad que presentan los complejos anteriormente descritos pueden ser utilizados como precursores adecuados para la fotodeposición de películas delgadas de óxido galio co-dopado con Terbio y Manganeso.

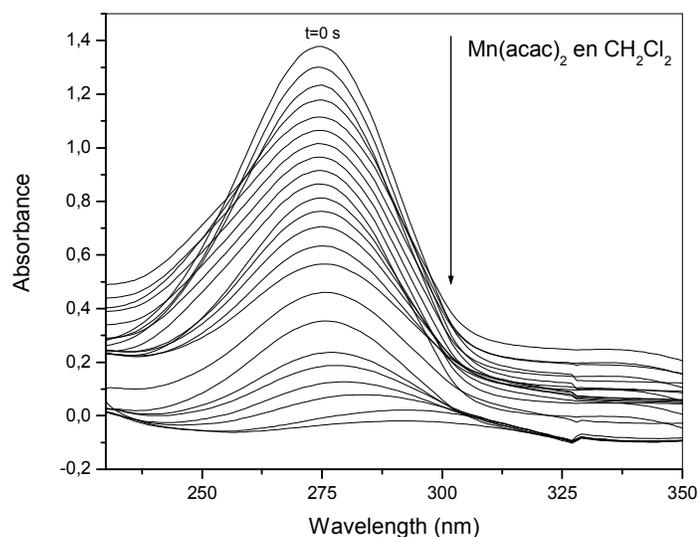


Figura 3. Espectro de absorción UV-visible del complejo Mn(acac)₂ $1,135 \cdot 10^{-4}$ M en CH₂Cl₂ durante 283 minutos de irradiación. ($\xi = 11894,3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ a $\lambda = 274 \text{ nm}$)

2) Caracterización de los fotodepositos de Ga₂O₃-Tb³⁺

a) Análisis XPS

El análisis de la composición superficial de las películas de Ga₂O₃-Tb³⁺-Mn²⁺, se realizó mediante (XPS), las películas analizadas son de origen amorfo. La Fig.4 muestra un amplio espectro de exploración XPS de la película, es posible observar en el espectro las contribuciones de C, O, Ga, Tb y Mn.

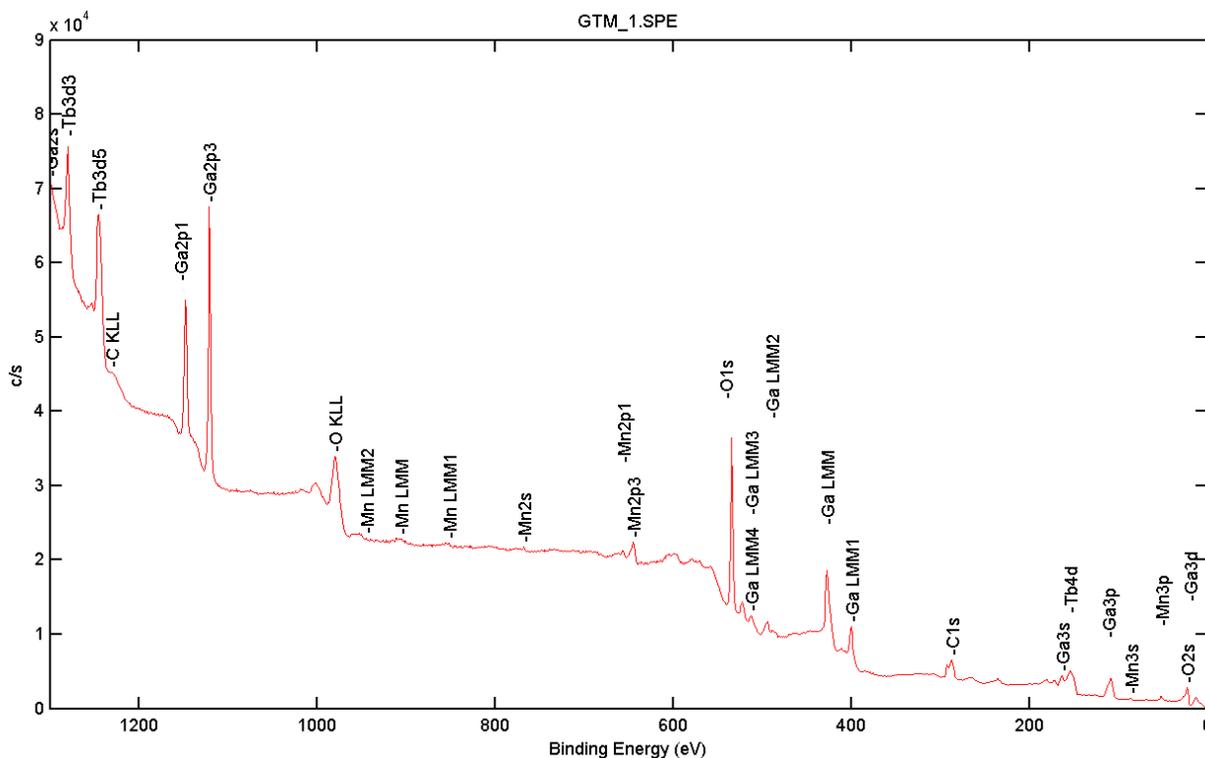


Figura 4. Espectro XPS de una película delgada de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ irradiada con luz UV de 254 nm sobre un sustrato de Si(100).

En la Fig.4 es posible observar la señal de carbono C1s a 287,42 eV (17,14%), que puede ser atribuido al carbono residual atribuido a los sub-productos formados producto de la fotólisis del complejo precursor. La señal del oxígeno O1s ubicada a 534,14 eV (29,87%), esta asociado a la formación de oxígeno correspondiente al óxido de galio. El galio encontrado en el análisis de la muestra arroja la existencia de $\text{Ga}2p_{3/2}$ el cual corresponde a la señal ubicada 1120,86 eV (29,87%).

Por otra parte se han encontrado dos señales correspondientes a $\text{Tb}3d_{5/2}$ y $\text{Tb}4d_{5/2}$, localizadas a 1245,29 a 149,64 eV respectivamente. La primera señal puede ser asignada a la presencia de Tb(III) y la segunda señal a Tb(IV).

Finalmente la señal del manganeso, correspondiente a $Mn2p_{3/2}$ ubicada a 645,17 eV (9,21%), que puede ser asignada a la presencia de Mn(II) como lo han reportado otros autores [24].

Los detalles de los valores de enlace de cada elemento como su % presente en las muestras $Ga_2O_3-Tb^{3+}-Mn^{2+}$ se exhiben en la Tabla 1.

Tabla 1: Valores de energía de enlace (eV) y porcentaje (%) de cada elemento presente en las muestras de $Ga_2O_3-Tb^{3+}-Mn^{2+}$ determinadas por XPS

Película / $Ga_2O_3-Tb^{3+}-Mn^{2+}$	O1s	C1s	Ga2p_{3/2}	Mn2p_{3/2}	Tb3d_{5/2}
Valores energía de enlace (eV)	534,14	287,42	1120,86	645,17	1245,29
Presencia de cada elemento (%)	29,87	17,14	29,87	9,21	13,92

b) Transparencia de las películas y determinación del band gap óptico.

El grado de transparencia de las películas obtenidas se determinó por espectroscopia UV-visible, las cuales fueron depositadas en placas de cuarzo de 2x2 cm. Como se puede apreciar en la Fig.5, la curva (1) corresponde a la transmitancia del Ga_2O_3 que tiene un valor por sobre el 80 % aprox., siendo de este modo una película con un alto grado de transparencia en el rango visible del espectro electromagnético [25]. Como lo demuestra la Fig.5 cuando se realizó el dopaje con $Ga_2O_3-Tb^{3+}$ curva (2), se observa una baja en la transparencia de la película formada, obteniendo una transparencia por sobre el 60% en el rango visible.

El co-dopaje realizado con Mn^{2+} presenta una transmitancia muy similar al dopaje con terbio por sobre el 60%. Se hace transparente en el rango visible del espectro pero levemente superior a la muestra dopada con terbio.

Por otra parte se observa que para todas las muestras, una baja en la transmitancia en el rango UV por debajo de los 300 nm aproximadamente, de este modo es posible inferir que las muestras absorben la luz bajo este rango del espectro. Finalmente se puede concluir que para poder determinar las propiedades luminiscentes de los depósitos estas deben ser excitadas en el rango del espectro UV ya que a ese intervalo es donde las películas foto-depositadas muestran mayor absorción de luz.

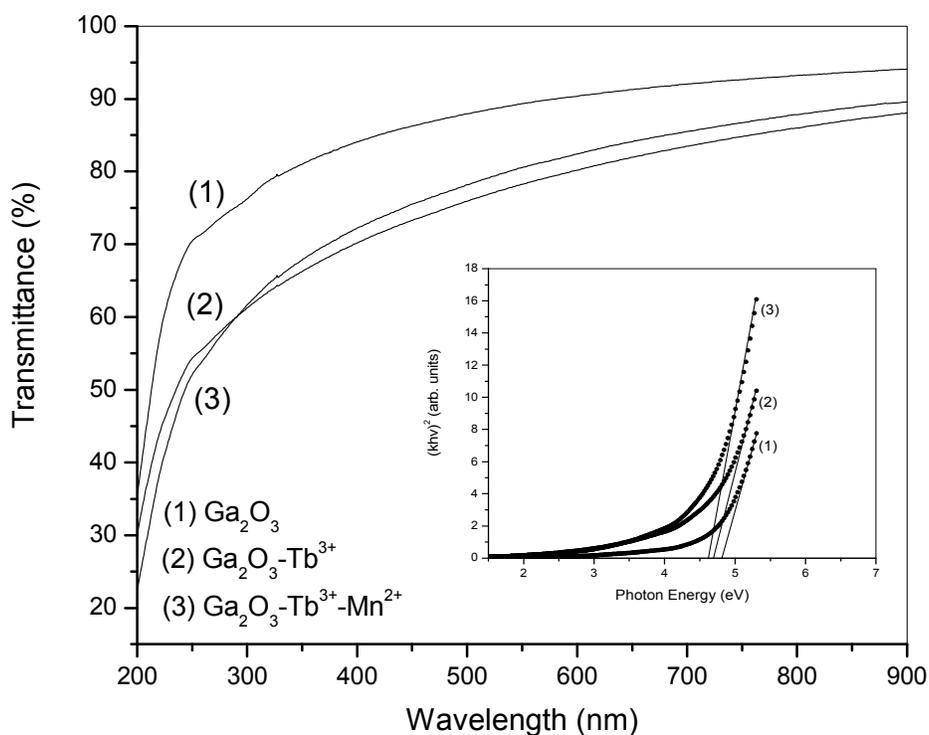


Figura 5. Transmitancia de las películas amorfas: (1) Ga_2O_3 , (2) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ al 10% en mol de terbio y (3) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ al 10% en mol de terbio y manganeso

En la figura inserta (Fig 5) se muestran los valores de band gap óptico de las películas fotodepositadas amorfas. El valor del band gap para el Ga_2O_3 es 4,8 eV, el cual ha sido reportado por otros autores [26-30], la película de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ presenta un band gap de 4,7 eV y el co-dopaje con Mn^{2+} es de 4,6 eV, con ello es

posible demostrar que al realizar el dopaje y posteriormente el co-dopaje de las películas, el band gap óptico presenta una leve disminución.

En la Fig.6, se observa la transmitancia de las películas obtenidas y sometidas a tratamiento térmico, en ella se observa que la transparencia del Ga_2O_3 está sobre el 80%, siendo la película con mayor transparencia, por su parte al ser dopada con Tb^{3+} la película disminuye su transparencia alcanzando 70 %. El co-dopaje realizado con Mn^{2+} presento una transparencia similar por sobre el 70% aprox. en el rango visible. Al igual que en el caso anterior las películas disminuyen su transmitancia en el espectro UV, en donde se observa la mayor absorción de luz en ese rango del espectro electromagnético.

Si compara la Fig.5 y la Fig.6, podríamos deducir que las películas formadas al ser sometidas a un tratamiento térmico mejora la transparencia de estas en el rango visible, en comparación a las películas amorfas (sin tratamiento térmico). Por otra parte las películas co-dopadas ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$) y tratadas térmicamente presentan una disminución de su transparencia, absorbiendo más la luz.

Tabla 2: Valores de Band Gap Óptico de películas foto-depositadas amorfas y tratadas térmicamente.

Película amorfas	Band Gap óptico (eV)
Ga_2O_3	$4,8 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$	$4,7 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$	$4,6 \pm 0.1$
Películas tratadas térmicamente	Band Gap óptico (eV)
Ga_2O_3	$4,8 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$	$4,8 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$	$4,6 \pm 0.1$

En la figura inserta (Fig 6) se muestran los valores de band gap óptico de las películas tratadas térmicamente en la cual se aprecia los siguiente; Ga_2O_3 (4,8 eV), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ (4,8 eV) y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ (4,6 eV). Si comparáramos los valores de band gap de las películas amorfas con las de los películas tratadas térmicamente, observaríamos que los valores son similares a excepción del dopaje con Tb^{3+} , ya que la película amorfa presenta un band gap de 4,7 eV mientras que la tratada térmicamente tiene un valor de 4,8 eV, deduciendo que al ser tratadas térmicamente el band gap óptico de las películas se aproxima al del Ga_2O_3 .

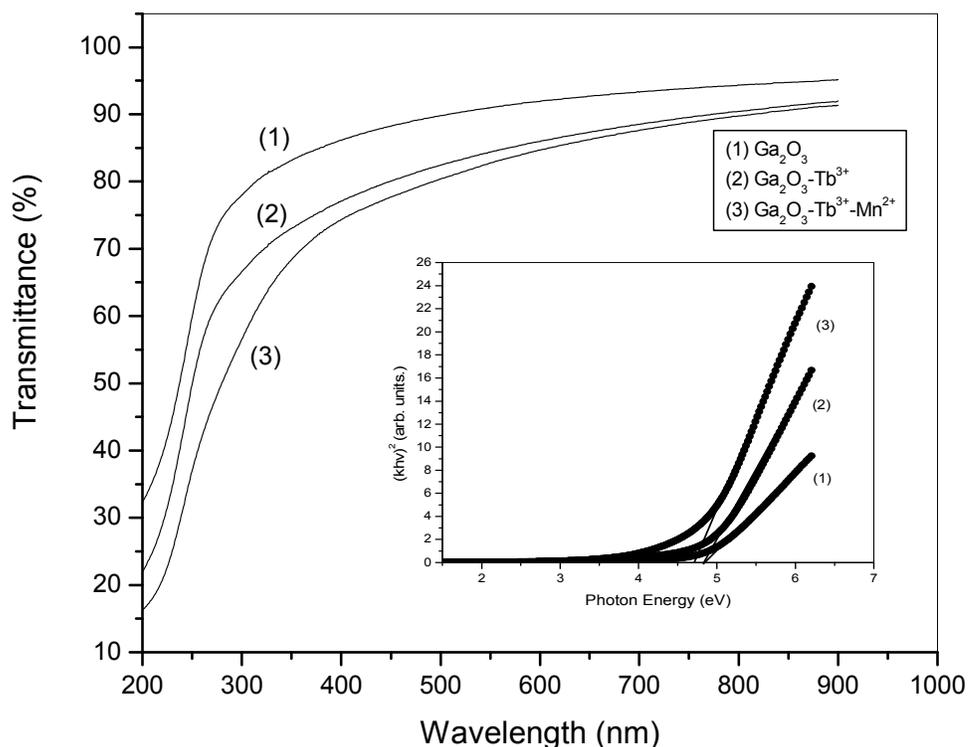


Figura 6. Transmitancia de las películas tratadas térmicamente: (1) Ga_2O_3 , (2) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ al 10% en mol de terbio y (3) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ al 10% en mol de terbio y manganeso.

c) Evaluación de las propiedades fotoluminiscentes de los depósitos de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$

Para analizar la fotoluminiscencia de las películas delgadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$, las muestras se excitaron a una longitud de onda de 254 nm, la excitación aplicada se realizó experimentalmente luego de haber observado las mejores señales de emisión.

En los espectros de emisión tanto para las muestras fotodepositadas (Fig. 7) como las tratadas térmicamente (Fig. 8) se observa que al realizar el dopaje y el co-dopaje la intensidad de emisión de la película aumenta, tanto para los depósitos amorfos como para los depósitos térmicamente tratados. [31]

La Fig.7 presenta es espectro de emisión de las películas amorfas, la señal a 543 nm corresponde a la emisión del Tb^{3+} en el espectro visible, correspondiente a la transición; $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ asociado a la emisión del color verde [32], varios autores han reportado las transiciones para el ión Tb^{3+} a longitudes de onda de 530 nm [33], 541 nm [19], 543 nm [32], 545 nm [17, 34-35], valores similares a los obtenidos en el presente trabajo.

Por otra parte la emisión del Mn^{2+} se presenta a los 631nm que corresponde al color rojo dentro del espectro visible, y se atribuye a la transición $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$. [19, 36]

Los detalles de las señales obtenidas se muestran en tabla 3, en la cual se observan las transiciones asignadas a cada una de ellas.

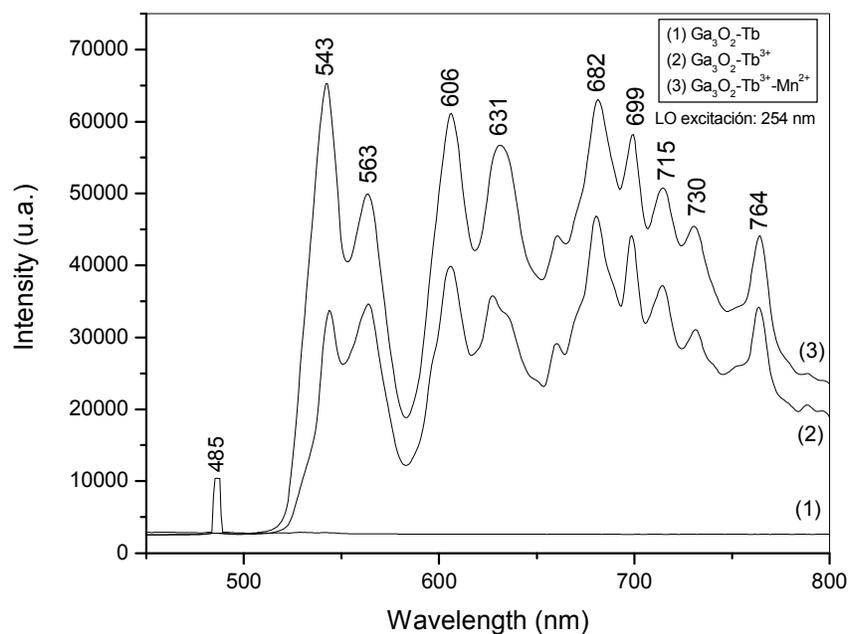


Figura 7. Espectro de emisión para los depósitos de Ga₂O₃ fotodepositadas e irradiadas a una longitud de onda de 254 nm

La Fig.8, muestra las emisiones de las películas sometidas a tratamiento térmico, presentando las señales a 530 nm y 543 nm que corresponden al Tb³⁺, emitiendo un color verde dentro del espectro visible de emisión, asociadas a las transiciones ⁵D₄→⁷F₅ del ión Tb³⁺, similar a lo reportado por otros autores. [32-33]

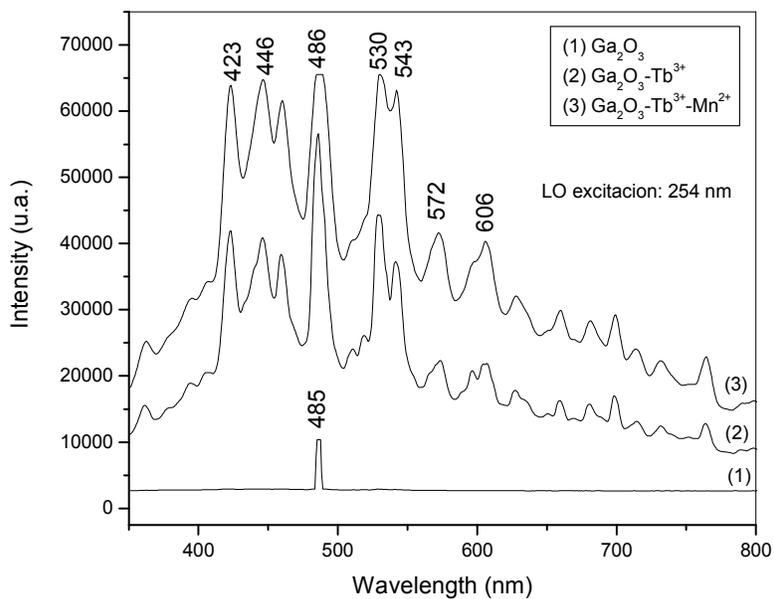


Figura 8. Espectro de emisión para los depósitos de Ga_2O_3 fotodepositadas y tratadas térmicamente e irradiadas a una longitud de onda de 254 nm

Tabla 3: Transiciones y longitudes de onda (nm) de cada una de las emisiones de los respectivos elementos.

Elemento	Longitud de onda de emisión (nm)	Transición
Terbio	423	${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$
	446	${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
	486	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$
	530-543	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$
	572	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
	606	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$
	653	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
	682	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$
Manganeso	590-610	${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$

Las señales atribuidas al manganeso corresponden a las señales de más baja intensidad en comparación con las de Tb^{3+} , emitiendo a los 606 nm asociado a la transición ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$.

La emisión del Ga_2O_3 presenta una señal de 485 nm correspondiente al verde, al ser sometidas las películas a tratamiento térmico.

Se puede observar en ambos espectros (Fig.7 y 8) que cuando se produce el dopaje con terbio en la formación del depósito $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ se observan una serie de señales de emisión que corresponden principalmente a las transiciones $^5\text{D}_n \rightarrow ^7\text{F}_J$ del ión Tb^{3+} . Sin embargo cuando se produce el co-dopaje terbio y manganeso en la generación de la película $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ se mantienen estas mismas señales pero aumentan significativamente sus intensidades, se sabe que las transiciones del manganeso energicamente son muy similares a las transiciones del ión terbio y es por esta razón que las emisiones se solapan y con ello se observa un aumento en las intensidades de emisión.

De esta forma podemos postular el siguiente mecanismo (Fig. 9) para explicar las propiedades luminiscentes de las películas dopadas y co-dopadas: (1) el proceso de excitación de la película al incidir una fuente de luz a los 254 nm; (2) procesos de transferencia de energía no radiativa desde la banda de conducción del óxido de galio hacia los niveles $^5\text{D}_3$ y $^5\text{D}_4$ del ión terbio; (3) procesos de transferencia de energía no radiativa de los niveles $^5\text{D}_n$ del ión terbio hacia los niveles $^4\text{T}_1(\text{G})$ del ión Mn^{2+} ; (4) procesos de transferencia de energía radiativa desde los niveles $^5\text{D}_n$ hacia la serie de niveles $^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) asociadas al Tb^{3+} y (5) procesos de transferencia de energía radiativa desde los niveles $^4\text{T}_1(\text{G})$ hacia el nivel $^6\text{A}_1(\text{S})$ correspondiente al ión Mn^{2+} esta última transferencia energética es el resultado del co-dopaje de la película $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ y con ello el aumento de las intensidades de emisión.

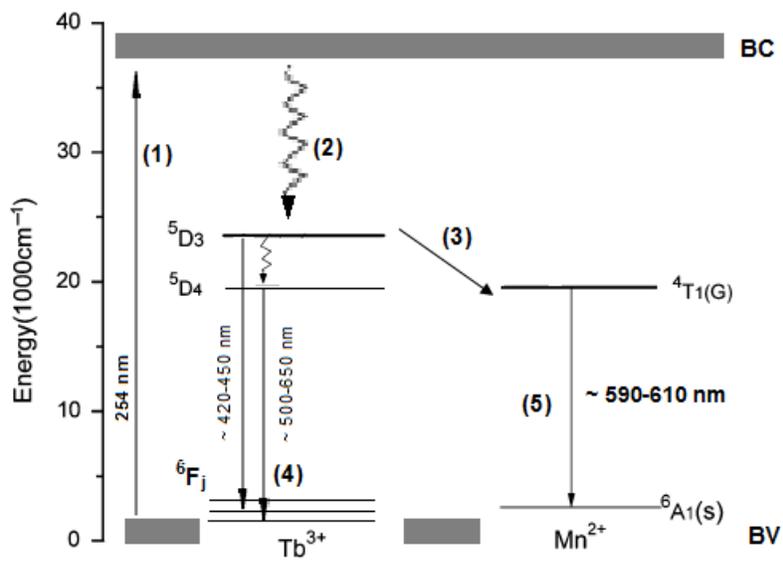


Figura 9. Mecanismo propuesto de las propiedades luminiscentes de los depósitos Ga₂O₃-Tb³⁺-Mn²⁺ : (1) procesos de excitación; (2) y (3) procesos de transferencia de energía no radiativa; (4) y (5) procesos de transferencia energética radiativa asociadas al Tb y Mn respectivamente.

IV. Conclusión

En el presente trabajo hemos demostrado la foto-reactividad de los complejos β -dicetonatos de Ga, Tb y Mn, los cuales pueden ser precursores adecuados para la deposición de depósitos de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$, presentando así propiedades luminiscente adecuadas para ser utilizados en dispositivos opto-electrónicos.

En cuanto a la caracterización de las películas realizada a través de la técnica de XPS, se determinó la presencia de Ga, Tb y Mn, lo cual nos arrojó la formación de GaO y no la de Ga_2O_3 , lo cual se atribuye a la preparación de las películas.

La transparencia de las películas formadas fue de acuerdo al dopaje que se realizó, se obtuvo como resultado que al realizar el co-dopaje con Mn^{2+} la película que se obtiene es menos transparente, por lo cual absorbe más la luz, lo que se traduce a una mejor emisión dentro del espectro visible formando una película con mejores propiedades luminiscente.

Del estudio de las propiedades luminiscentes de los depósitos obtenidos, se pudo observar emisiones dentro del rango del espectro visible, siendo los depósitos excitados a una longitud de 254 nm, obteniendo sus respectivas transiciones atribuidas a sus emisiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede afirmar que la deposición de películas delgadas de óxidos metálicos a partir de complejos precursores β -dicetonatos es una buena vía para el estudio de las propiedades luminiscentes de ciertos materiales y para la confección de distintos complejos precursores.

V. Referencias

- [1] R. Reisfeld. Prospects of sol-gel technology towards luminescent materials. *Optical Materials*, Volume 16, Issues 1-2, February-March 2001, Pages 1-7
- [2] C. Crisafulli, S. Scire, S. Giuffrida, G. Ventimiglia, R. Lo Nigro, *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 51-57.
- [3] "Fundamentos de las Ciencias e Ingeniería de materiales", W. Smith y J. Hashemi. Mc.Graw Hill Interamerica 2006 Mexico. Pág. 863-864
- [4] S. Giuffrida, L.L. Costanzo, G.G. Conderelli, G. Ventimiglia, I.L. Fragala. *Inorgánica Chimica Acta* 358 (2005)1873-1881
- [5] G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragala, S. Giuffrida, G. Ventimiglia. *J. of Materials Chemistry* 13 (2003) 2409-2411
- [6] R. Kumaresan, M. Ichimura, E. Arai. *Thin Solid Films* 414 (2002) 25-30.
- [7] J. Podder, R. Kobayashi, M. Ichimura, *Thin Solid Films* 472 (2005) 71-75
- [8] M. Ichimura, K. Shibayama, K. Masui. *Thin Solid Films* 466 (2004) 34-36
- [9] H-Ho. Park, T-Jung Ha, T. Song Kim, Ross H. Hill. *Materials Letters* 62 (2008) 4143-4145.
- [10] Hyoun Woo Kim, Nam Ho Kim, *Applied Surface Science*, Volume 230, Issues 1-4, 3 May 2004, Pages 301-306
- [11] J. H. Hao, J. Gao, *Applied Surface Science*, Volume 253, Issue 1, 31 October 2006, Pages 372-375
- [12] G. Sinha, K. Adhikary, S. Chaudhuri, *Journal of Crystal Growth* 276 (2005) 204-207
- [13] Godhuli Sinha, Kalyan Adhikary, Subhadra Chaudhuri, *Optical Materials*, Volume 29, Issue 6, February 2007, Pages 718-722
- [14] Z.B. Fang, Y.S. Tan, H.X. Gong, C.M. Zhen, Z.W. He, Y.Y. Wang, *Materials Letters*, Volume 59, Issue 21, September 2005, Pages 2611-2614
- [15] P. K. Manimozhi, G. Muralidharan, S. Selvasekarapandian, and J. Malathi, *physica status solid*, Volume 244, Issue 2, Article first published online: 6 OCT 2006

- [16] Qing Li and Vivian Wing-Wah Yam, Redox Luminescence Switch Based on Energy Transfer in CePO₄:Tb³⁺ Nanowires, Volume 46, Issue 19, Article first published online: 30 MAR 2007
- [17] Duclerc Fernandes Parra, Adriana Mucciolo, Hermi Felinto Brito, Journal of Applied Polymer Science, Volume 94, Issue 3, pages 865–870, 5 November 2004
- [18] Jinhui Yan, Zhenguo Ji, Junhua Xi, Chao Wang, Juan Du, Shichao Zhao, Thin Solid Films 515 (2006) 1877–1880
- [19] Yinyao Liu, Zhaosong Zou, Xiaoluan Liang, Shufen Wang, Zhongwen Xing, and Guorong Chen, Journal of the American Ceramic Society, 93 [7] (2010)1891-1893
- [20] Horst Kunkely, Arnd Vogler, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 346, 25 March 2003, Pages 275-277
- [21] Arnd Vogler, Horst Kunkely, *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 177, Issue 1, October 1998, Pages 81-96
- [22] Celia L. W. Ching and Ross H. Hill, Photolithographic deposition of indium oxide from metalorganic films, (1997) 897-901
- [23] S. Giuffrida, Guglielmo G. Condorelli, Lucia L. Constanzo, Giorgio Ventimiglia, Raffaella Lo Nigro, Maria Favazza, Enrico Votrico, Corrado Bongiorno and Ignazio L. Fragala, Journal of Nanoparticle Research (2006)
- [24] A.S. Akhtar, K.C. Wong, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, Thin Solid Films, Volume 515, Issues 20-21, 31 July 2007, Pages 7899-7905
- [25] Jiyang Chen, Ying Shi, Tao Feng, Jianlin Shi, Journal of Alloys and Compounds, Volume 391, Issues 1-2, 5 April 2005, Pages 181-184
- [26] H. H. Tippins, Phys. Rev. 140, (1965) A316–A319
- [27] M. Orita et al., Appl. Phys. Lett. **77**, 4166 (2000).
- [28] Fujita, T Oshima, Wide Bandgap Oxide Semiconductors for Novel Functions and Applications de electrochem.orgS, 2009 - electrochem.org
- [29] Jungang Zhang, Changtai Xia, Qun Deng, Wusheng Xu, Hongsheng Shi, Feng Wu and Jun Xu, Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 67, Issue 8, August 2006, Pages 1656-1659

- [30] Godhuli Sinha, Amitava Patra, Chemical Physics Letters 473 (2009) 151-154
- [31] S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, A.K. Tyagi, Journal of Luminescence, Volume 129, Issue 1, January 2009, Pages 69-72
- [32] Qing Li and Vivian Wing-Wah Yam, Redox Luminescence Switch Based on Energy Transfer in CePO₄:Tb³⁺ Nanowires, 46 (2007) 3486-3489
- [33] Manimozhi, P. K.; Muralidharan, G.; Selvasekarapandian, S.; Malathi, J. Physica Status Solidi (b), vol. 244, issue 2, pp. 726-734
- [34] Rong-Jun Xie, Mamoru Mitomo, Kyota Uheda, Fang-Fang Xu, and Yoshio Akimune, Journal of the American Ceramic Society, 85 [5] (2002)1229–1234
- [35] Ningombam Yaiphaba, Raghmani Singh Ningthoujam, Nongmaithem Rajmuhon Singh and Rajesh Kumar Vatsa, European Journal of Inorganic Chemistry, 18 (2010) 2682-2687
- [36] G.K.B. Costa, S.S. Pedro, I.C.S. Carvalho, L.P. Sosman, Optical Materials, Volume 31, Issue 11, September 2009, Pages 1620-1627